

POTENSI PENGGUNAAN KARET ALAM TERMOPLASTIK (COPOLYMER NR-VINYL MONOMER) UNTUK ALTERNATIF MODIFIER ASPAL KARET: I. PEMBUATAN KARET ALAM TERMOPLASTIK DARI KARET ALAM DAN MONOMER VINIL SECARA KOPOLIMERISASI CANGKOK EMULSI

Potential Usage of Thermoplastic Natural Rubber (Copolymer NR-Vinyl Monomer) as Alternative Rubberized Asphalt Modifier

I. Synthesis of Thermoplastic Natural Rubber from Natural Rubber and Vinyl Monomer by Emulsion Graft Copolymerization

Santi PUSPITASARI^{1*}, Emil BUDIANTO², dan Dadi Rusadi MASPANGER¹

¹Pusat Penelitian Karet Unit Riset Bogor Getas
Jalan Salak Nomor 1 Bogor 16128 Jawa Barat

²Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok 16424 Jawa Barat

*Email: puspitasari.santi@puslitkaret.co.id

Diterima : 25 Februari 2021 / Disetujui : 29 Agustus 2021

Abstract

Rubberized asphalt is a form of polymer modified asphalt. Commonly, polymer modified asphalt is produced by mixing synthetic modifier thermoplastic elastomer of the type styrene butadiene styrene (SBS) into the asphalt. SBS is potentially substituted by thermoplastic natural rubber (TPNR). In Indonesia, the development of rubberized asphalt technology in field scale was initiated in 2016 but did not use TPNR as modifier. This research was aimed to study the property of TPNR which was synthesized by emulsion graft copolymerization deproteinized natural rubber (DPNR) and mixture of vinyl monomer (MV) such as styrene (ST) and methyl methacrylate (MMA). Composition of DPNR/MV was arranged at 60/40. Furthermore, the ratio of MV mixture was determined as 1:2; 1:1; 2:1. The sequence of MV addition into the DPNR was set by MMA first and followed with ST, and otherwise. The result showed that TPNR or graft copolymer synthesized by DPNR with addition of ST followed with MMA at ratio 2:1 (copoly

(DPNR/ST-MMA 2:1)) has similar property with SBS. Therefore, copoly (DPNR/ST-MMA 2:1) is highly potential to be used as alternative rubberized asphalt modifier.

Keywords: asphalt; emulsion; graft copolymerisation; natural rubber; thermoplastic

Abstrak

Aspal karet merupakan salah satu bentuk aspal modifikasi polimer. Umumnya, aspal modifikasi polimer dibuat dengan mencampurkan modifier termoplastik elastomer sintetik jenis stirena butadiene stirena (SBS) ke dalam aspal. SBS berpotensi digantikan oleh karet alam termoplastik (*Thermoplastic Natural Rubber*, TPNR). Di Indonesia, pengembangan aspal karet skala lapangan telah diinisiasi sejak 2016 namun belum menggunakan TPNR. Riset ini bertujuan untuk mempelajari karakteristik TPNR yang dibuat melalui kopolimerisasi cangkok emulsi karet alam protein rendah (DPNR) dengan kombinasi monomer vinil

(MV) stirena (ST) dan metil metakrilat (MMA). Komposisi DPNR/MV diatur pada 60/40 bagian, sedangkan rasio kombinasi MV ditetapkan sebesar 1:2; 1:1; 2:1. Urutan penambahan MV diatur MMA dahulu diikuti ST, dan sebaliknya. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa TPNR atau kopolimer cangkok yang disintesis dari DPNR dengan penambahan ST diikuti MMA pada rasio 2:1 (kopoli (DPNR/ST-MMA 2:1)) memiliki sifat yang paling mendekati SBS sehingga berpotensi digunakan sebagai alternatif modifier dalam pembuatan aspal karet.

Kata kunci: aspal; emulsi; karet alam; kopolimerisasi cangkok; termoplastik

PENDAHULUAN

Aspal berfungsi sebagai pengikat (*binder*) pada perkerasan lentur pembentuk lapisan permukaan jalan. Keunggulan aspal dibandingkan dengan beton sebagai pembentuk perkerasan kaku adalah bahwa aspal dapat diperkuat pada kondisi beban lalu lintas yang semakin berat (Mohod & Kadam, 2016). Prosedur peningkatan mutu aspal dapat dengan memodifikasi sifat aspal melalui penambahan aditif polimer dalam campuran aspal (Bennood & Gharehveran, 2019). Polimer yang paling umum digunakan sebagai modifier aspal yaitu *styrene butadiene styrene* (SBS) (Chen et al., 2021). Secara lebih spesifik, polimer SBS yang dibuat dari petroleum dapat dikategorikan dalam kelompok elastomer termoplastik (TPE). TPE terdiri atas dua fasa material dengan sifat yang saling berlawanan yaitu fasa elastomerik yang mempersyaratkan bobot molekul yang tinggi sehingga memiliki elastisitas yang baik dan fasa plastik dengan nilai viskoelastis yang tinggi sehingga mudah diproses (Shanks & Kong, 2012; Dai et al., 2020). TPE memungkinkan untuk didaur ulang dan diproses kembali (Faibunchan et al., 2019).

Penggunaan SBS sebagai modifier aspal berpotensi digantikan oleh termoplastik karet alam (TPNR) jenis kopolimer cangkok karet alam dengan monomer termoplastik seperti vinil (kopoli NR/VM) (Kalkornsurapranee et al., 2020). Rantai molekul SBS tersusun atas rantai lurus blok kopolimer polibutadiena dan polistirena, sementara pada TPNR tersusun atas rantai utama poliisoprena (karet alam) dan rantai cabang monomer vinil. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Arayapranee et al. (2002) dan Che Man et al. (2008) diketahui bahwa kopolimerisasi cangkok polimer karet alam (poliisoprena) yang bertindak sebagai rantai induk dengan termoplastik monomer vinil jenis stirena atau metil metakrilat dapat memberikan efisiensi cangkok yang tinggi. Lebih lanjut, kopolimerisasi cangkok karet alam dengan monomer stirena (kopoli (NR/ST)) dapat menghasilkan *self-reinforced thermoplastic natural rubber* yang keras (Nampitch & Buakaew, 2006; Xavier et al., 2003), mudah dalam pemrosesan (Charmondusit et al., 1998), serta memiliki sifat ketahanan yang tinggi terhadap lingkungan, oksigen, dan ozon (Arayapranee & Rempel, 2008). Sementara kopolimerisasi cangkok karet alam dengan monomer metil metakrilat (kopoli (NR/MMA)) dapat membentuk TPNR yang memiliki daya rekat yang kuat (Lim et al., 2002). Karakter kopoli NR/VM tersebut dinilai sesuai sebagai alternatif modifier aspal pengganti SBS untuk menghasilkan aspal karet.

Aspal karet merupakan salah satu bentuk aspal modifikasi polimer diperoleh dari pencampuran material karet pada konsentrasi tertentu dalam aspal (Al-Ani, 2009). Teknologi aspal karet menawarkan keunggulan dalam hal meningkatkan ketahanan terhadap deformasi, alur, cekungan (*rutting*) pada arah memanjang di permukaan jalan sekitar jejak roda kendaraan akibat beban lalu lintas yang berat dan retak panas melintang (*thermal cracking*) akibat perubahan suhu

lingkungan serta menurunkan kerusakan akibat kelelahan (*fatigue damage*), pengelupasan lapisan aspal dengan agregat (*stripping*) dan kepekaan pada suhu dibandingkan dengan aspal murni (Malithong & Thongpin, 2010; Ying & Rongji, 2010; Shaffie et al., 2011; Mashaan et al., 2013; Shaffie et al., 2015). Di Indonesia, teknologi aspal karet telah dikembangkan pada skala lapang sejak 2016 menggunakan modifier karet alam jenis lateks pravulkanisasi, kompon karet padat, dan serbuk karet alam teraktivasi (SKAT), namun belum diujicobakan menggunakan TPNR kopoli NR/VM.

Dalam eksperimen ini dipelajari sifat karet alam termoplastik yang dibuat dari polimer karet alam (NR, poliisoprena) dengan kombinasi monomer vinil ganda yaitu stirena (ST) dan metil metakrilat (MMA) pada skala laboratorium. Dengan mengkombinasikan dua monomer vinil dalam satu TPNR diharapkan dapat diperoleh sifat-sifat TPNR baru yang berasal dari gabungan sifat kopoli (NR/ST) dan kopoli (NR/MMA) yang unggul dan lengkap guna mendukung implementasinya sebagai modifier aspal karet.

BAHAN DAN METODE

Bahan penelitian terdiri atas lateks pekat murni kadar ammoniak tinggi diperoleh dari Koperasi Karyawan INIRO Bogor, urea (kemurnian 99%) sebagai bahan penghidrolisis protein didapatkan dari Merck, monomer vinil jenis stirena (ST) dan metil metakrilat (MMA) (tingkat kemurnian 99%) didapatkan dari Sigma Aldrich, surfaktan anionik jenis sodium dodesil sulfat (SDS, kemurnian 99%) dan inisiator persulfat jenis ammonium peroksidisulfat (APS, kemurnian 99%) juga didapatkan dari Merck. Berbagai pelarut meliputi aseton, metil etil keton (MEK), petroleum eter dan isooktan seluruhnya pada spesifikasi *pure analysis* diperoleh dari Merck dan PT. Smart Lab Indonesia. Aseton dan CaCl_2 pada

spesifikasi teknis sebagai lateks koagulan didapatkan dari CV. Setia Guna.

Proses sentrifugasi dalam pembuatan lateks karet alam terdeproteinisasi menggunakan mesin sentrifuse Alfa Laval milik Pusat Penelitian Karet. Sementara peralatan yang digunakan untuk mensintesis TPNR adalah seperangkat reaktor kaca berbentuk labu leher empat berkapasitas 500 mL yang dilengkapi dengan tabung tetes monomer, pendingin balik, termometer, dan saluran inlet gas inert. Reaktor dirangkai dengan *waterbath* sebagai media pemanas serta *hot plate magnetic stirrer* untuk memfasilitasi pemanasan sekaligus pengadukan. Instrumen untuk karakterisasi meliputi sokhlet apparatus dengan *heating mantel*, *Fourier transform infra red* (FTIR) Thermo Scientific Nicolet iS5, *Dynamic Light Scattering – Particle Size Analyzer* VASCO, TGA tipe NETZSCH 449F1 Jupiter, dan Perkin Elmer DSC (Pyris).

Sebelum diolah menjadi TPNR, lateks pekat diturunkan kadar protein secara deproteinisasi. Pembuatan lateks karet alam terdeproteinisasi (DPNR) mengadopsi prosedur yang ditetapkan oleh Yamamoto et al. (2007) sebagai berikut: lateks pekat murni (HANR) ditambah dengan 0,1% urea dan diencerkan melalui penambahan larutan SDS 1% sehingga kadar karet kering (KKK) dalam HANR turun menjadi 30%. Campuran lateks diaduk selama 60 menit pada kecepatan pengadukan rendah sebelum disentrifugasi. Lateks hasil sentrifugasi pertama kembali diencerkan sehingga KKK menjadi 30% dengan menggunakan larutan SDS 1%. Campuran lateks kembali disentrifugasi agar pemisahan bagian non karet dalam serum lateks menjadi semakin sempurna. Akhir dari proses sentrifugasi ini diperoleh lateks karet alam pekat terdeproteinisasi (DPNR). Lateks DPNR kemudian dianalisis sifat kimianya.

Pembuatan TPNR mengikuti tahapan berikut: lateks DPNR dituangkan dalam reaktor dan diencerkan dengan menambahkan aquades hingga tercapai KKK lateks sebesar 20%. Selanjutnya ke dalam reaktor dialirkan gas N₂ selama 15 menit disertai dengan pengadukan untuk memaksa gas O₂ keluar dari dalam reaktor agar tercipta atmosfer inert. Suhu reaksi ditetapkan pada 65°C. pada saat tercapai suhu reaksi, ke dalam lateks dituangkan SDS, APS, dan monomer vinil pertama secara berurutan. Setelah 5 jam, suhu reaksi dinaikan menjadi 70°C selama 1 jam. Suhu reaksi kemudian kembali diturunkan pada titik 65°C dan lateks juga ditambahkan dengan SDS, APS dan monomer vinil 2. Reaksi kembali dijalankan selama 5 jam dilanjutkan dengan 70°C selama 1 jam. Penambahan bahan dilakukan secara sekaligus namun perlahan (sistem operasi batch). Pada prosedur kopolimerisasi cangkok emulsi dengan mekanisme adisi ini digunakan perpaduan monomer vinil antara ST dan MMA pada berbagai rasio yaitu 1:2; 1:1; 2:1. Urutan penambahan monomer vinil diatur MMA dahulu diikuti ST, dan sebaliknya. TPNR yang disintesis dengan penambahan monomer MMA terlebih dahulu disebut kopoli (DPNR/MMA-ST), sedangkan dengan penambahan monomer ST di awal disebut kopoli (DPNR/ST-MMA). Sementara komposisi DPNR terhadap paduan monomer vinil diatur pada rasio 60:40.

Pada akhir reaksi, lateks karet alam termoplastik yang diperoleh digumpalkan menggunakan campuran aseton dan larutan CaCl₂ 10%. Gumpalan karet alam termoplastik digiling dalam mesin creper sehingga diperoleh krep basah karet alam termoplastik. Krep basah dikeringkan dalam oven pada suhu 70°C. Krep kering karet alam termoplastik kemudian dikarakterisasi sifat kimianya. Karakterisasi meliputi gugus fungsi dengan FTIR, derajat dan efisiensi cangkok, rasio dan indeks pengembangan, sifat kestabilan panas dan titik gelas, serta ukuran partikel.

Pengukuran dengan FTIR dilakukan pada rentang bilangan gelombang 4000-500 cm⁻¹. Derajat cangkok dan efisiensi cangkok ditentukan secara gravimetri dengan metode ekstraksi menggunakan pelarut aseton dan MEK atau kombinasinya (1:1) dilanjutkan dengan pelarut petroleum eter pada suhu 60-80°C selama 16 jam (mengadopsi ASTM D297-93). Sementara pelarut yang diaplikasikan pada pengujian pengembangan adalah isooktan. Isooktan merupakan jenis ASTM Reference Fuel A yang banyak digunakan dalam pengujian ketahanan karet terhadap cairan (sesuai ASTM D471). Kestabilan panas dengan TGA diukur pada rentang suhu ruang hingga 600°C, sedangkan titik gelas dimulai pada suhu -80°C hingga 250°C. Pengukuran sifat panas dikondisikan pada laju pemanasan sebesar 10°C/menit dan laju alir gas inert N₂ sebesar 20-25 mL/menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Karet Alam Terdeproteinisasi (DPNR)

Lapisan protein yang menyelubungi partikel karet poliisoprena dapat menghalangi terjadinya reaksi kopolimerisasi cangkok karet alam karena adanya gugus amina dalam struktur molekul protein. Gugus amina berfungsi sebagai antioksidan alami yang bekerja dengan menangkap radikal bebas (*free radical scavenger*) sehingga dapat menghentikan reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi karet alam (Nakason et al., 2003). Oleh karena itu, sebelum diolah menjadi TPNR, lateks pekat murni (HANR) harus dideproteinisasi menjadi lateks karet alam protein rendah (*deproteinized natural rubber*, DPNR). Spesifikasi lateks pekat murni dan lateks DPNR dirangkum dalam Tabel 1.

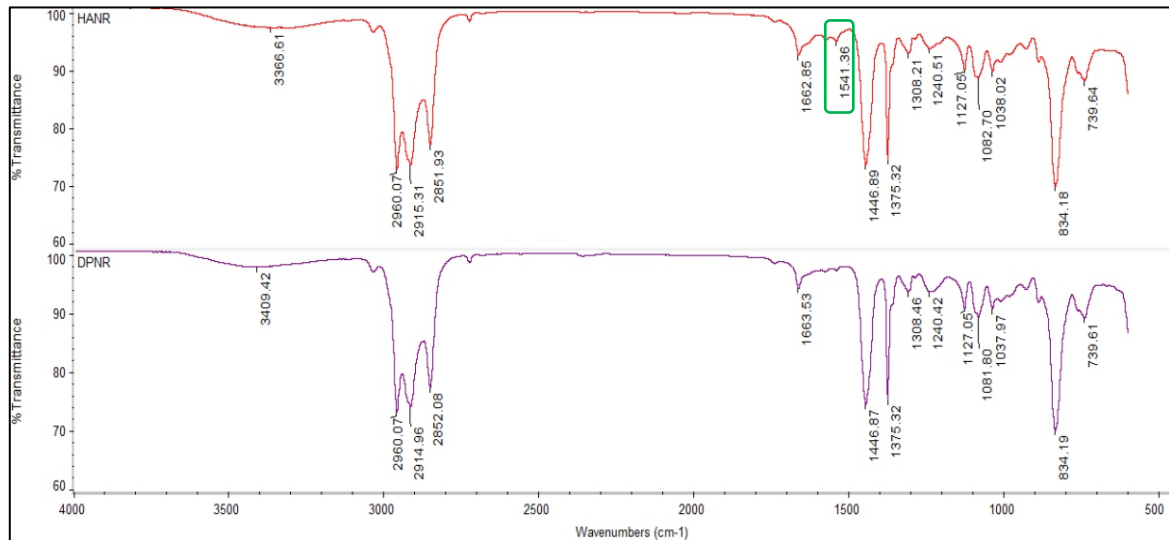
Tabel 1. Spesifikasi lateks HANR dan DPNR
 Table 1. Specification of HANR and DPNR

Parameter <i>Parametre</i>	Lateks HANR <i>HANR latex</i>	Lateks DPNR <i>DPNR latex</i>
Kadar karet kering, %	60,99	62,07
Kadar nitrogen, %	0,29	0,08
Kadar protein, %	1,81	0,51

Dari Tabel 1 terlihat bahwa lateks DPNR menghasilkan kadar karet kering yang lebih tinggi dibandingkan dengan lateks HANR yang disebabkan karena adanya proses sentrifugasi berulang saat pengolahan lateks HANR menjadi DPNR. Sentrifugasi berulang menghasilkan kadar air sangat rendah dalam lateks. Piringan yang berputar dalam mesin sentrifugasi menyebabkan lateks mengalami gaya sentrifugal dan dengan sendirinya akan terpisah antara partikel karet dengan serum dan *sludge* akibat adanya perbedaan bobot jenis antara ketiga zat tersebut. Kadar karet kering yang tinggi akan memberikan keuntungan proses kopolimerisasi cangkok emulsi yang lebih efektif.

Deproteinisasi lateks HANR menjadi DPNR menggunakan 0,1% urea pada kondisi inkubasi yang diatur pada suhu ruang

selama 60 menit menyebabkan penurunan kadar protein dari 1,81% menjadi 0,51%. Antara urea dan protein akan membentuk ikatan hidrogen yang lebih kuat daripada ikatan kovalen antara protein dengan partikel karet sehingga protein terlepas dari partikel karet. Penurunan kadar protein lateks DPNR turut dipengaruhi oleh proses pencucian dengan surfaktan. Baik protein yang telah berikatan dengan urea maupun protein yang terdispersi dalam serum lateks akan ditangkap dan berikatan dengan surfaktan. Ketika proses sentrifugasi, protein-protein tersebut akan terikut oleh aliran serum dan terpisah dengan partikel karet. Hasil analisis kuantitatif penurunan kadar protein sejalan dengan hasil analisis kualitatif menggunakan FTIR seperti diilustrasikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektrum FTIR HANR dan DPNR
 Figure 1. FTIR spectrum of HANR and DPNR

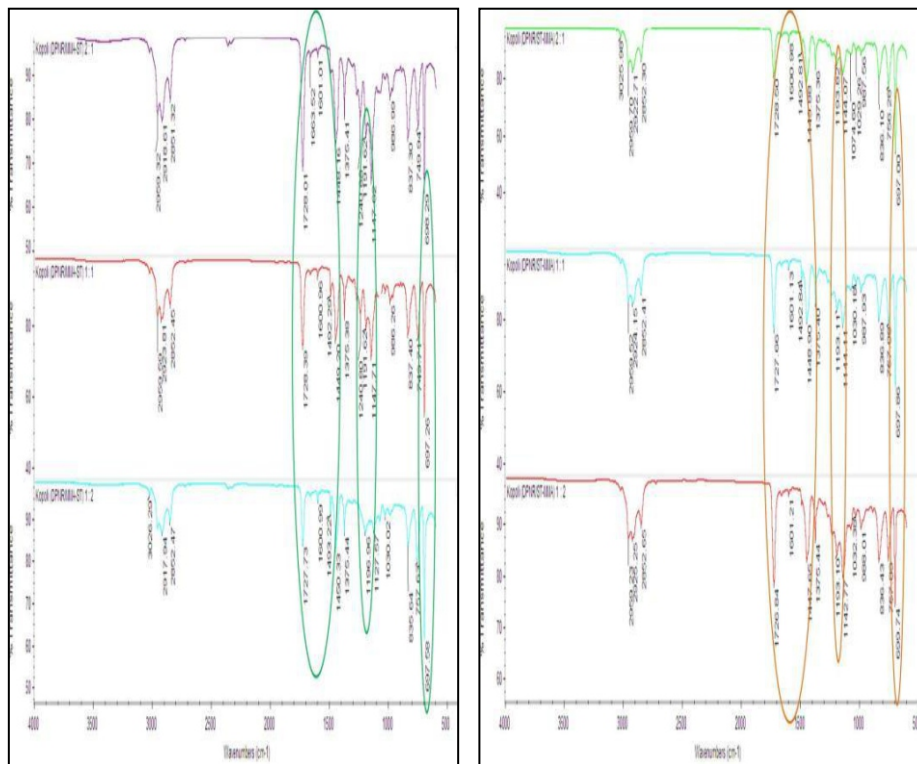
Pada spektrum FTIR lateks HANR tampak dengan jelas serapan tajam pada bilangan gelombang 1541 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus amina (-NH) dalam protein yang berikatan kovalen dengan partikel karet. Ikatan kovalen tersebut hanya dapat diputus dengan cara hidrolisis menggunakan urea. Oleh karena itu, pita serapan pada bilangan gelombang 1541 cm^{-1} sudah tidak muncul pada spektrum lateks DPNR. Namun demikian, pada kedua spektrum HANR maupun DPNR, tetap terlihat adanya pita serapan di sekitar bilangan gelombang 1662 cm^{-1} yang menggambarkan ikatan rangkap tak jenuh C=C pada rantai molekul karet alam poliisoprena. Berkurangnya kadar protein dalam lateks DPNR secara cukup signifikan diharapkan dapat mengoptimalkan berjalannya reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi karet alam dengan kombinasi monomer vinil ST dan MMA.

Pembuatan Karet Alam Termoplastik (TPNR)

Hasil analisis kualitatif TPNR dengan spektroskopi FTIR seperti disajikan pada Gambar 2 untuk kopoli (DPNR/MMA-ST) dan Gambar 3 untuk kopoli (DPNR/ST-MMA) membuktikan bahwa monomer ST bersifat lebih reaktif daripada monomer MMA yang berakibat monomer ST memiliki daya serang dalam memutus ikatan rangkap (C=C) dalam rantai molekul DPNR lebih kuat. Pada spektrum FTIR kopoli (DPNR/MMA-ST) yang disintesis pada rasio monomer MMA terhadap ST sebesar 1:1 dan 1:2 terjadi penghilangan pita serapan pada bilangan gelombang 1663 cm^{-1} milik ikatan rangkap C=C yang terdapat dalam rantai molekul karet alam (DPNR). Konsentrasi monomer ST yang semakin besar dalam

perpaduan monomer MMA / ST menyebabkan semakin banyak terbentuk radikal polistirena yang dapat langsung memutus ikatan rangkap C=C pada DPNR atau berikatan terlebih dahulu dengan rantai molekul poli MMA dan selanjutnya membentuk percabangan pada rantai molekul DPNR.

Banyaknya jumlah ikatan rangkap =C-H yang terputus juga ditunjukkan dengan penurunan intensitas pada bilangan gelombang sekitar 835 cm^{-1} . Peningkatan konsentrasi monomer ST juga diikuti dengan penurunan intensitas pita serapan yang menunjukkan eksistensi dari monomer MMA yaitu pada bilangan gelombang sekitar 1720 cm^{-1} untuk gugus C=O, 1190 cm^{-1} dan 1147 cm^{-1} untuk gugus ikatan C-O-C serta 986 cm^{-1} untuk ikatan C=C. Bahkan pada kopoli (DPNR/MMA-ST) pada rasio 1:2, pita serapan pada bilangan gelombang 1147 dan 986 cm^{-1} sudah tidak terlihat. Sebaliknya, pita serapan yang semakin tajam dan kuat terjadi pada bilangan gelombang spesifik milik polistirena meliputi 1600 , 1492 , dan 697 cm^{-1} yang secara berurutan menggambarkan vibrasi ulur ikatan CH cincin benzena, C=C pada cincin benzena, dan vibrasi tekuk ikatan CH cincin benzena. Pada spektrum kopoli (DPNR/MMA-ST) 2:1 masih terdapat pita serapan pada 1663 cm^{-1} , meskipun jumlah monomer MMA ditambahkan besar namun karena sifatnya yang kurang reaktif maka belum mampu memutus seluruh ikatan rangkap C=C milik DPNR. Demikian pula ST yang ditambahkan di tahap kedua reaksi justru cenderung berikatan dengan poli MMA yang telah tercangkok terlebih dahulu pada rantai molekul DPNR membentuk percabangan yang lebih panjang.



Gambar 2. Spektrum TPNR kopoli (DPNR/MMA-ST) dan kopoli (DPNR/ST-MMA)
 Figure 2. Spectrum copoly (DPNR/MMA-ST) and copoly (DPNR/ST-MMA)

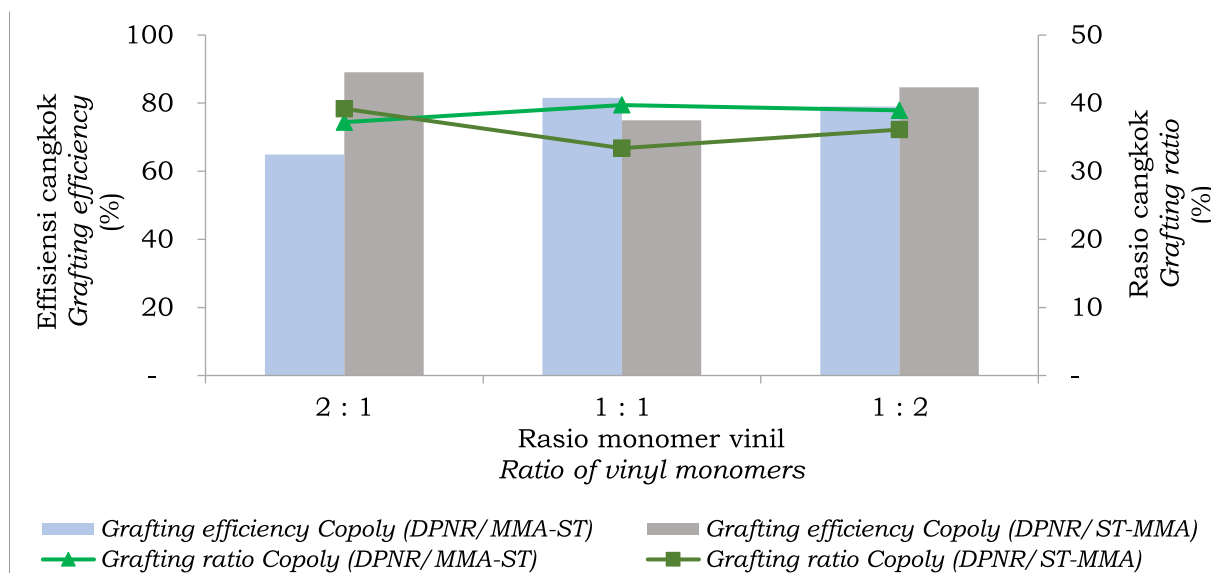
Fenomena yang sama terjadi pada spektrum kopoli (DPNR/ST-MMA). Pada TPNR ini, monomer ST direaksikan terlebih dahulu dengan lateks DPNR selanjutnya diikuti dengan monomer MMA. Oleh karena itu, pada setiap spektrum kopoli (DPNR/ST-MMA) sudah tidak ditemukan lagi pita serapan pada bilangan gelombang 1663 cm^{-1} karena sebagian besar ikatan rangkap C=C tersebut sudah diputus oleh radikal polistirena, dan sisa ikatan rangkap C=C diputus oleh radikal poli MMA yang ditambahkan pada reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi tahap berikutnya. Puncak pada bilangan gelombang 1492 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan C=C cincin benzena dari struktur molekul polistirena sudah tereliminasi pada spektrum FTIR kopoli (DPNR/ST-MMA) 1:2, karena polistirena yang ditambahkan ke dalam reaksi sudah sepenuhnya bereaksi dengan karet alam.

Derajat cangkok yang terdiri atas efisiensi dan rasio cangkok tertinggi untuk kopoli (DPNR/MMA-ST) diperoleh pada rasio monomer MMA terhadap stirena sebesar 1:1 yaitu 81,54% dan 39,72%, sedangkan rasio monomer stirena terhadap MMA sebesar 2:1 memberikan nilai derajat cangkok tertinggi untuk kopoli (DPNR/ST-MMA) yaitu 89,10% dan 39,17% seperti tampak pada Gambar 3. Kedua TPNR tersebut memiliki nilai rasio cangkok yang berdekatan menandakan bahwa pada kondisi reaksi tersebut pembentukan homopolimer vinil sangat dibatasi oleh reaksi kopolimerisasi cangkok MV pada rantai molekul karet alam sehingga juga memberikan nilai efisiensi cangkok yang cukup tinggi.

Pada komposisi monomer MMA terhadap stirena yang sama, reaksi kopolimerisasi cangkok secara eksitu

dengan penambahan monomer stirena terlebih dahulu memberikan efisiensi cangkok yang relatif lebih tinggi dibanding dengan penambahan monomer MMA di awal reaksi. Hal ini disebabkan karena sebagian besar ikatan rangkap C=C pada rantai molekul karet alam telah terlebih dahulu

terputus akibat serangan radikal polimer stirena yang memiliki reaktivitas yang tinggi. Selain itu stirena juga lebih mudah tercangkok pada rantai molekul karet alam karena adanya kestabilan resonansi dari molekul stirena.

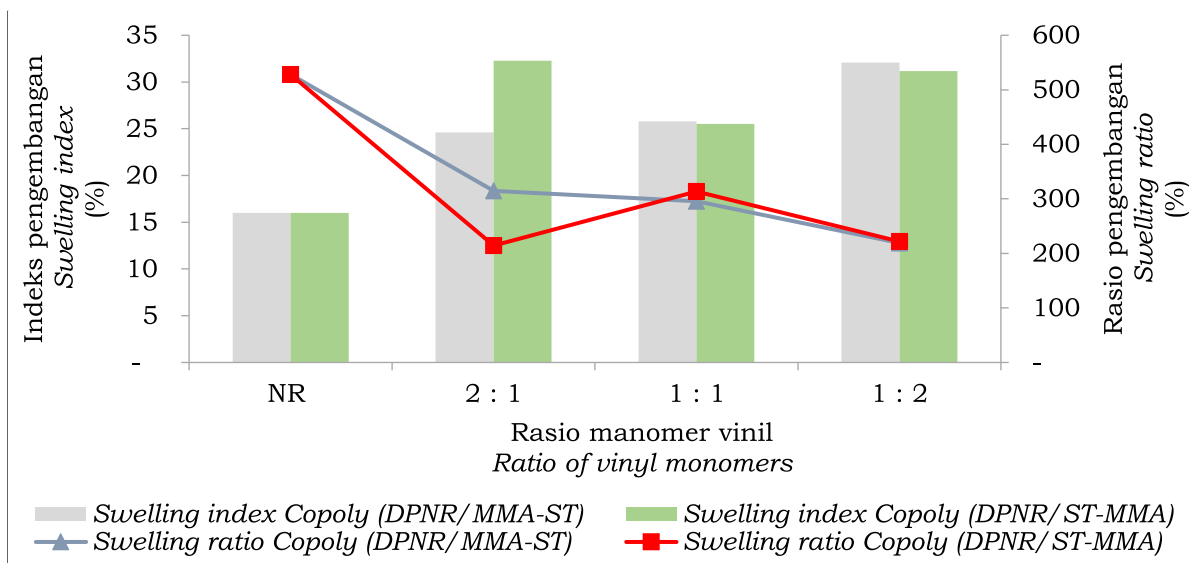


Gambar 3. Derajat cangkok dan efisiensi cangkok TPNR
 Figure 3. Grafting ratio and efficiency of TPNR

Pencangkakan MV pada rantai molekul DPNR mengubah ketahanan karet alam terhadap minyak dan pelarut hidrokarbon non polar. Keberadaan MV yang membentuk percabangan pada rantai molekul karet alam meningkatkan kepolaran karet alam sehingga menjadi lebih tahan terhadap minyak dan pelarut non polar yang ditandai dengan peningkatan indeks pengembangan namun penurunan rasio pengembangan daripada karet alam tanpa modifikasi (NR). Gambar 4 menyajikan hasil pengukuran ketahanan TPNR terhadap minyak dan pelarut hidrokarbon.

Kopoli (DPNR/ST-MMA) 2:1 menunjukkan perilaku yang lebih tahan terhadap minyak. Rantai MMA tercangkok yang berada diujung berperan besar

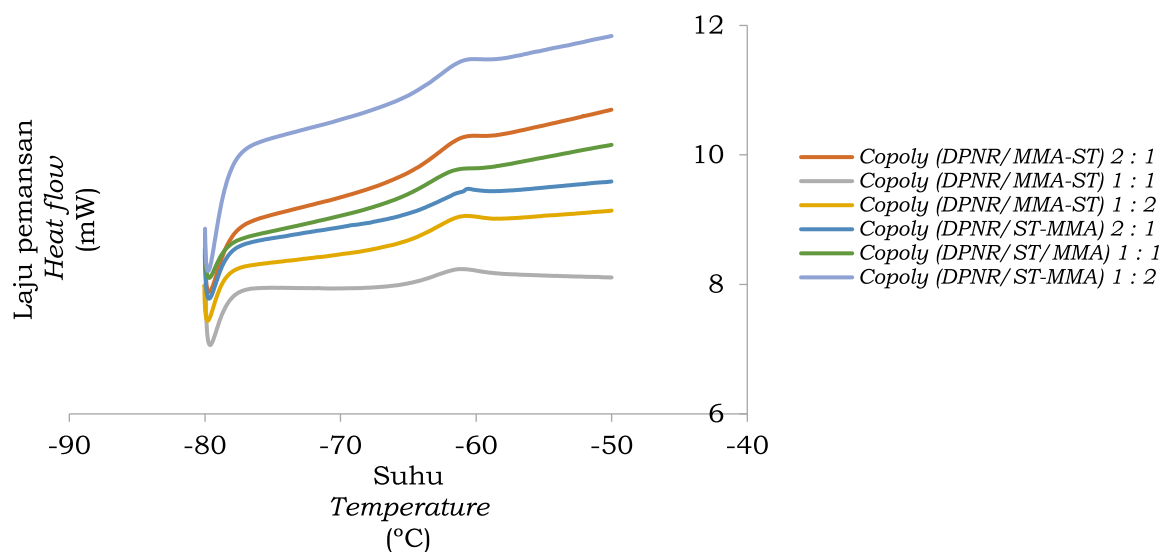
terhadap ketahanan terhadap minyak karena rantai ini yang akan berkontak lebih dahulu dengan molekul solven. MMA bersifat lebih polar daripada stirena. Selain itu kopolimer ini memiliki struktur rantai paling rapat dan interaksi antar molekul terbesar di antara kopolimer yang lain karena memiliki rantai percabangan terbanyak dibuktikan dengan nilai derajat cangkok tertinggi. Pembentukan percabangan rantai molekul akibat adanya penempelan MV yang semakin banyak pada rantai molekul DPNR dalam TPNR hasil dari perpaduan MV selain meningkatkan interaksi antar molekul dan kepolaran TPNR tersebut juga menyebabkan TPNR memiliki struktur rantai molekul yang sangat rapat dan kaku sehingga molekul pelarut sulit menyisip di antara rantai molekul TPNR.



Gambar 4. Rasio pengembangan dan indeks pengembangan TPNR
 Figure 4. Swelling index and ratio of TPNR

Pengukuran sifat termal dengan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) untuk mengetahui nilai titik transisi gelas (T_g) kopolimer bermanfaat untuk membuktikan tercangkoknya monomer vinil pada rantai molekul karet alam. Nilai T_g bersifat spesifik yang berarti bahwa kopolimer memiliki nilai T_g yang berbeda dengan nilai T_g karet alam tanpa modifikasi maupun T_g MV murni. Thermogram kopolimer hasil pengukuran dengan DSC disajikan pada Gambar 5 sebagai berikut. Secara teoritis, karet alam tanpa modifikasi memiliki nilai T_g sebesar -70°C . Sementara mengacu pada Gambar 5, nilai T_g kopolimer sedikit lebih tinggi dibandingkan NR, berada pada kisaran $-63,60$ hingga $-64,58^\circ\text{C}$.

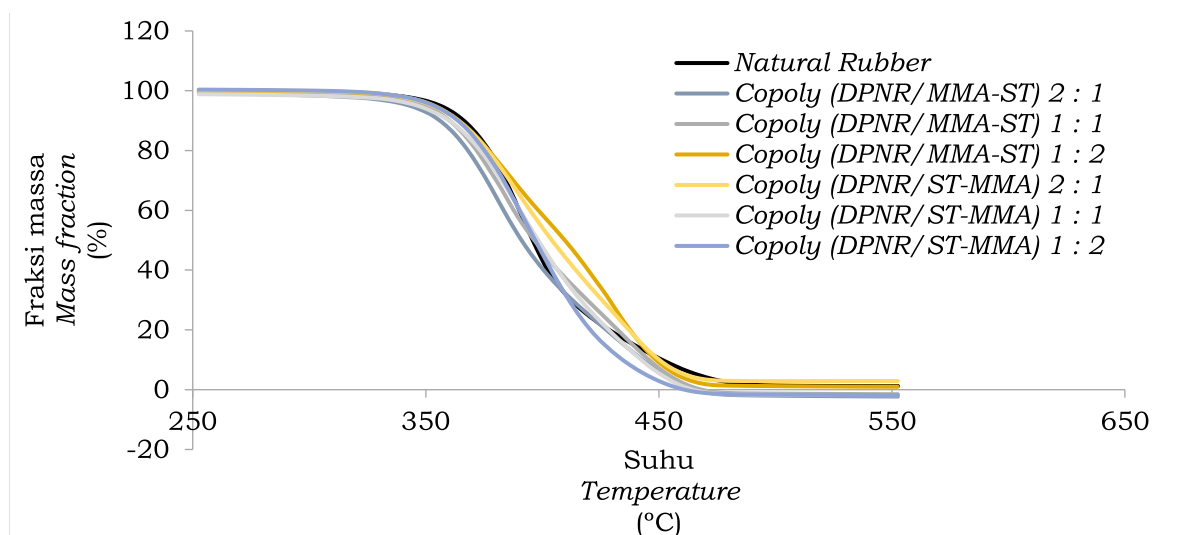
Menurut Arayaprane et al. (2003), nilai T_g kopolimer dipengaruhi oleh panjang rantai polimer vinil yang tercangkok dan pergerakan rantai molekul kopolimer. Rantai molekul polimer vinil yang panjang jika tercangkok pada rantai molekul karet alam akan menyebabkan pergerakan rantai molekul kopolimernya menjadi sukar atau menjadi semakin kaku sehingga mengakibatkan peningkatan nilai T_g . Kopolimer dengan efisiensi cangkok tertinggi menghasilkan nilai T_g yang tinggi pula karena pada kopolimer tersebut interaksi antar rantai molekulnya meningkat sehingga T_g cenderung naik. Hal ini sesuai dengan hasil pengukuran T_g kopoli (DPNR/ST-MMA) 2:1 (efisiensi cangkok sebesar 89,10%) yang menunjukkan nilai T_g tertinggi dibandingkan kopolimer yang lain.



Gambar 5. Titik transisi gelas (T_g) TPNR
 Figure 5. Glass transition temperature (T_g) of TPNR

Thermogram hasil pengukuran stabilitas panas TPNR dengan metode *Thermogravimetry analysis* disajikan pada Gambar 6 sedangkan fraksi massa TPNR yang terdekomposisi akibat pengaruh panas dirincikan dalam Tabel 2. Menurut Gambar 6 terlihat bahwa TPNR yang disintesis dengan komponen stirena lebih besar atau sama dengan MMA memiliki sifat dekomposisi panas yang lebih baik daripada karet alam. Pengaruh stirena yang tahan

terhadap panas karena adanya atom C dalam molekul stirena yang terdelokalisasi memberikan ketahanan panas yang baik terhadap sifat termal TPNR. Sedangkan pada TPNR yang disintesis dengan komposisi MMA lebih tinggi dibandingkan stirena justru menurunkan suhu dekomposisi termal dari TPNR karena pengaruh dominan dari MMA yang tidak tahan suhu tinggi.



Gambar 6. TGA TPNR
 Figure 6. TGA of TPNR

Sesuai dengan kurva termogram sebagaimana disajikan pada Gambar 6, kopoli (DPNR/ST-MMA) 2:1 memiliki sifat ketahanan panas terbaik yang ditunjukkan oleh suhu terdekomposisi panas yang tinggi. Pada awal proses degradasi (fraksi massa 97%), TPNR tersebut mulai terdegradasi pada suhu 347°C yang sama dengan suhu

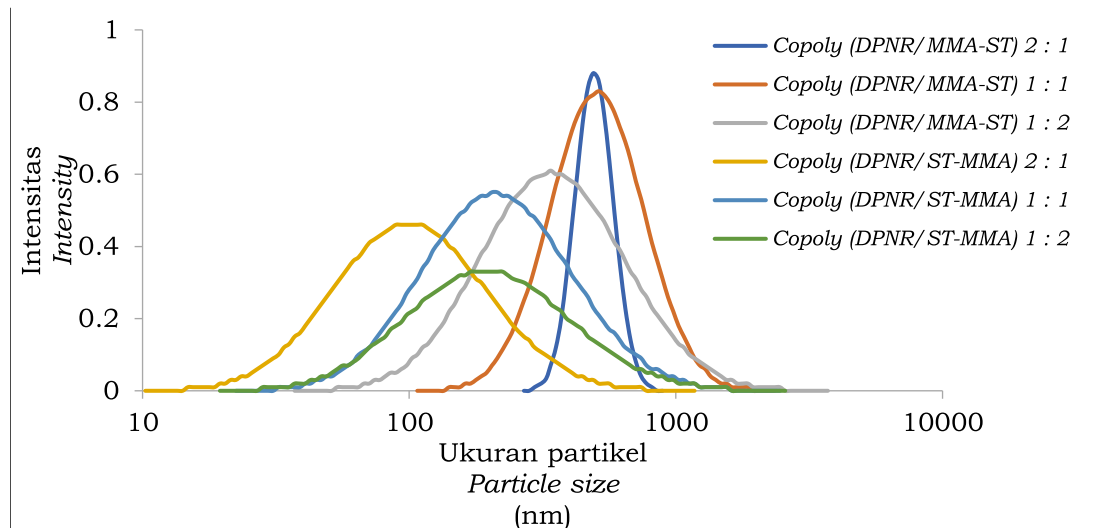
degradasi termal karet alam tanpa modifikasi (NR), selanjutnya saat terdekomposisi 50% dan pada akhir proses dekomposisi termal (fraksi massa 3%), suhu dekomposisi panas TPNR tersebut berada pada titik di atas suhu dekomposisi NR yaitu sebesar 402°C dan 477°C.

Tabel 2. Kondisi degradasi termal TPNR
Table 2. Thermal degradation condition of TPNR

Kondisi Condition	Suhu degradasi bahan Material degradation temperature (°C)						
	NR	Kopoli (DPNR/MMA-ST)			Kopoli (DPNR/ST-MMA)		
		2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
Awal degradasi (97%)	347	327	342	347	347	332	347
Degradasi 50% (50%)	392	392	397	407	402	397	397
Akhir degradasi (3%)	472	457	457	462	477	457	447

Hasil pengujian ukuran partikel kopolimer dan distribusinya menjadi salah satu parameter penting dalam menentukan keberhasilan reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi yang dijalankan dengan teknik *batch* karena berkaitan dengan pembentukan dan pertumbuhan partikel (Sood, 2004). Reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi dianggap baik jika dapat menghasilkan partikel dengan distribusi ukuran yang seragam atau memiliki indeks polidispersitas (PDI) yang rendah. Kurva distribusi ukuran partikel kopolimer disajikan pada Gambar 7 dengan PDI dan ukuran partikel rata-rata terinci dalam Tabel 3. Berdasarkan Gambar

7 dapat diketahui bahwa seluruh TPNR yang berhasil disintesis memenuhi persyaratan kopolimer cangkok emulsi karena memiliki ukuran partikel rata-rata di bawah 1000 nm. Ukuran partikel rerata terbesar (548 nm) diperoleh dari kopoli (DPNR/MMA-ST) 1:1 dengan PDI relatif rendah, sedangkan ukuran partikel rerata terkecil (125 nm) dari kopoli (DPNR/ST-MMA) 2:1 namun menghasilkan PDI relatif besar. Peningkatan monomer ST dalam komposisi paduan MV mengakibatkan pembentukan ukuran partikel kopolimer makin kecil namun rentang distribusi lebar.



Gambar 7. Ukuran partikel TPNR
Figure 7. Particle size of TPNR

Matsusaka et al. (2013) mengatakan bahwa polaritas monomer sangat memengaruhi partisi monomer ke fasa air dan pengemulsi (surfaktan) non-ionik ke fasa monomer sebelum berlangsungnya reaksi polimerisasi emulsi, sehingga menghasilkan perbedaan dalam pembentukan partikel dan penggabungan pengemulsi (surfaktan) non-ionik di dalam partikel polimer. Polaritas polimer berkaitan dengan sifat hidropobitasnya. Polimer non polar umumnya bersifat hidrofobik. Monomer MMA merupakan monomer vinil yang bersifat lebih hidrofilik sedangkan monomer ST bersifat hidrofobik. (Matsusaka et al., 2013). Sifat tersebut menyebabkan pusat kopolimerisasi cangkok monomer MMA dapat terjadi di dalam misel dan juga dalam fasa serum lateks DPNR yang banyak mengandung air, sedangkan pusat kopolimerisasi emulsi monomer ST hanya terjadi di dalam misel. Monomer MMA yang ditambahkan pada tahap awal reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi secara eksitu dalam pembentukan kopoli (DPNR/MMA-ST) cenderung hanya memasuki sedikit misel sebagai tempat berlangsungnya reaksi kopolimerisasi cangkok karena sebagian monomer MMA terlarut dalam air pada fasa

serum lateks DPNR. Namun demikian monomer MMA yang terkopolimerisasi cangkok dalam misel mampu mengalami tahap pertumbuhan rantai yang cukup panjang baik dengan rantai molekul DPNR maupun radikal monomer ST sehingga diperoleh ukuran partikel kopolimer cangkok yang besar dan nilai PDI rendah.

Monomer MMA yang larut dalam fasa serum lateks DPNR diperkirakan membentuk homopolimer MMA. Sebaliknya perilaku monomer ST yang bersifat hidrofobik dalam pembentukan kopoli (DPNR/ST-MMA) cenderung memilih memasuki banyak misel karena hampir tidak ada monomer ST yang terlarut dalam air pada fasa serum lateks DPNR. Radikal monomer ST terdistribusi secara merata pada seluruh misel akibatnya jumlah monomer ST yang berkopolimerisasi cangkok dengan molekul DPNR dan monomer MMA di tiap misel menjadi lebih sedikit sehingga mengalami pertumbuhan rantai yang lebih pendek. Dengan demikian diperoleh ukuran partikel kopoli (DPNR/ST-MMA) rata-rata yang berukuran kecil dengan nilai PDI tinggi.

Tabel 3. Ukuran partikel dan PDI TPNR
Table 3. particle size and PDI of TPNR

Parameter <i>Parameter</i>	Kopoli (DPNR/MMA-ST)			Kopoli (DPNR/ST-MMA)		
	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
Ukuran partikel (nm)	498,98	547,86	419,85	125,42	263,08	253,93
Indeks polidispersitas	0,027	0,166	0,420	0,477	0,454	0,567

KESIMPULAN

Mengacu pada uraian yang telah disampaikan di atas maka dapat ditarik kesimpulan bahwa reaksi kopolimerisasi cangkok emulsi dengan mekanisme adisi pada teknik *batch* menggunakan ammonium peroksidisulfat sebagai inisiator termal dan sodium dodesil sulfat sebagai surfaktan anionik antara karet alam dan paduan monomer vinil secara eksitu dapat menghasilkan karet alam termoplastik (TPNR). TPNR terbaik diperoleh dari 60 bagian karet alam protein rendah (DPNR) dengan 40 bagian paduan monomer vinil jenis stirena (ST) dan metil metakrilat (MMA)

rasio ST/MMA sebesar 2:1. TPNR (kopoli (DPNR/ST-MMA)) tersebut menunjukkan sifat efisiensi cangkok tertinggi (89,1%), indeks pengembangan tertinggi (32,37%), titik transisi glass tertinggi (-63,60°C), suhu dekomposisi termal relatif tinggi (347°C), serta ukuran partikel rerata terkecil (125,42 nm). Karakter kopoli (DPNR/ST-MMA) mendekati sifat SBS sehingga diperkirakan kopoli (DPNR/ST-MMA) dapat digunakan sebagai modifier dalam pembuatan aspal karet. Oleh karena itu, pada riset selanjutnya disarankan uji dilakukan eksperimen dan observasi implementasi kopoli (DPNR/ST-MMA) untuk modifier aspal karet.

UCAPAN TERIMA KASIH

Seluruh Penulis mengucapkan terima kasih dan memberikan penghargaan tinggi kepada Jajaran Manajemen Pusat Penelitian Karet atas pendanaan riset in-house Pusat Penelitian Karet TA 2014/2015. Ucapan terima kasih turut disampaikan pula kepada para Tenaga Teknisi Penelitian, Teknisi Pabrik Percobaan dan Analisis Laboratorium Pengujian Pusat Penelitian Karet atas kontribusi selama pelaksanaan kegiatan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Ani, T. M. A. (2009). Modification of asphalt mixture performance by rubber silicone additive. *Anbar Journal of Engineering Science*, 2(1), 71-81.
- Arayaprane, W., Prasassarakich, P. & Rempel, G. L. (2002). Synthesis of graft copolymers from natural rubber using cumene hydroperoxide redox initiator. *J. Appl. Polym. Sci*, 83, 2993-3001.
- Arayaprane, W., Prasassarakich, P., & Rempel, G. L. (2003). Process variables and their effects on grafting reactions of styrene and methyl methacrylate onto natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 63–74.
- Arayaprane, W. & Rempel, G. L. (2008). Morphology and mechanical properties of natural rubber and styrene-grafted natural rubber latex compounds. *J. Appl. Polym. Sci*, 109, 1395–1402.
- Behnood, A. & Gharehveran, M. M. (2019). Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *European Polymer Journal*, 112, 766-791.
- Charmondusit, K., Kiatkamjornwong, S., & Prasassarakich, P. (1998). Grafting of methyl methacrylate and styrene onto natural rubber. *J. Sci. Chula. Univ*, 23 (2), 167–181.
- Che Man, S. H., Hashim, A. S., & Akil, H. Md. (2008). Properties of styrene-methyl methacrylate grafted DPNR latex at different monomer concentration. *J. Appl. Polym. Sci*, 109, 9–15.
- Chen, M., Geng, J., Xia, C., He, L., & Liu, Z. (2021). A review of phase structure of SBS modified asphalt: Affecting factors, analytical methods, phase models and improvements. *Construction and Building Materials*, 294, 123610.
- Dai, S., Li, S., Xu, G., & Chen, C. (2020). Direct synthesis of polar functionalized polyethylene thermoplastic elastomer. *Macromolecules*, 53(7), 2539-2546.
- Faibunchan, P., Pichaiyut, S., Chueangchayaphan, W., Kummerlowe, C., Venneman, N., & Nakason, C. (2019). Influence type of natural rubber on properties of green biodegradable thermoplastic natural rubber based on poly(butylene succinate). *Polymer for Advanced Technologies*, 30(4), 1010-1026.
- Kalkornsuraprane, E., Koedthip, D., Songtipya, P., Prodpran, T., John, J., Nakaramontri, Y., & Songtipya, L. (2020). Influence of modified natural rubber as compatibilizer on the properties of flexible food contact materials based on NR/PBAT blends. *Material and Design*, 196, 109143.
- Lim, J. W., Hassan, A. & Bakar, A. A. (2002). Effect of methyl – methacrylate – grafted – natural rubber – 49 on mechanical properties of filled calcium carbonate unplasticised PVC. Eprints.utm.my diakses tanggal 8 September 2014.

- Malithong, S., & Thongpin, C. (2010). The modification of asphalt emulsion using pre-vulcanized natural rubber latex for highway application. *Advanced Material Research*, 93-94, 639-642
- Mashaan, N.S., Ali, A.H., Koting, S., & Karim, M.R. (2013). Performance evaluation of crumb rubber modified stone mastic asphalt pavement in Malaysia. *Advances in Material Science and Engineering*, 2013, p.8
- Matsusaka, N., Suzuki, T., & Okubo, M. (2013). Effect of partitioning of monomer and emulsifier in aqueous media on particle formation in emulsion homopolymerization of hydrophobic and hydrophilic monomers with a nonionic emulsifier. *Polymer Journal*, 45, 153-159.
- Mohod, M. V., & Kadam, K. N. (2016). A comparative study on rigid and flexible pavement: A review. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 13(3), 84-88.
- Nakason, C., Kaesaman, A., & Yimwan, N. (2003). Preparation of graft copolymers from deproteinized and high ammonia concentrated natural rubber latices with methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 68 – 75.
- Nampitch, T., & Buakaew, P. (2006). The effect of curing parameters on the mechanical properties of styrene-NR elastomers containing natural rubber graft polystyrene. *Kasetsart. J. (Nat. Sci)*, 40, 7 – 16.
- Shafii, M.A., Rahman, M.Y.A., & Ahmad, J. (2011). Polymer modified asphalt emulsion. *International Journal of Civil & Environmental Engineering*, 11(6), 43-49.
- Shaffie, M., Ahmad, J., Arshad, A.K., Kamarun, D., & Kamaruddin, F. (2015). Stripping performance and volumetric properties evaluation of hot mix asphalt (HMA) mix design using natural rubber latex polymer modified binder (NRMB). *Proceedings of the International Civil and Infrastructure Engineering 2014 (p. 873-884)*. Singapore: Springer
- Shanks, R., & Kong, I. (2012). Thermoplastic elastomer. Thermoplastic Elastomer, Prof. Adel El-Sonbati (Ed.). www.interchopen.com diakses tanggal 16 Januari 2014
- Sood, A. (2004). Particle size distribution control in emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2884-2902.
- Xavier, T., Samuel, J. & Kurian, T. (2003). Thermoplastic ionomers based on “styrene grafted natural rubber”. *International Journal of Polymeric Materials*, 52, 251 – 264
- Yamamoto, K., Sawada, T. & Kawahara, S. (2007). Graft copolymerization of acrylonitrile onto surface of natural rubber particles using deproteinized natural rubber latex. *Kobunshi Ronbunshu*, 64(3), 155 – 160
- Ying, G., & Rongji, C. (2010). Interaction theory of asphalt and rubber. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*, 25(5), 853-855